

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
13 février 2003 (13.02.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/011940 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :

C08G 63/183, 63/80, 63/20

(74) Mandataire : CABINET NUSS; 10, rue Jacques Kablé,
F-67080 Strasbourg Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR02/02463

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 11 juillet 2002 (11.07.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

01/10279 31 juillet 2001 (31.07.2001) FR

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposants (*pour tous les États désignés sauf US*) : **NES-TLE WATERS MANAGEMENT & TECHNOLOGY (SOCIETE ANONYME)** [FR/FR]; 20, rue Rouget de Lisle, F-92130 Issy-les-Moulineaux (FR). **TERGAL FIBRES (SOCIETE ANONYME)** [FR/FR]; Rue Jules Vercruysse, F-02430 Gauchy (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **DENIS, Gérard** [FR/FR]; 1 bis, rue Jules Hansen, F-51100 Reims (FR). **VIGNY, Murielle** [FR/FR]; 24 rue Soeur Charité, F-88800 Vittef (FR). **PEREZ, Gérard** [FR/FR]; 19, rue du Brulet, F-69110 SAINTE-FOY-LES-LYON (FR). **LEPAGE, Jean-Luc** [FR/FR]; 6, chemin des Tours, F-69340 Francheville (FR).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: LOW INTRINSIC VISCOSITY AND LOW ACETALDEHYDE CONTENT POLYESTER, HOLLOW PREFORMS AND CONTAINERS OBTAINED FROM SAID POLYMER

(54) Titre : POLYESTER A FAIBLE IV ET FAIBLE TAUX D'ACETALDEHYDE, PREFORMES ET CONTENANTS CREUX OBTENUS A PARTIR DE CE POLYMER

(57) Abstract: The invention concerns polyester resins, more particularly polyethyleneterephthalate resins used for making hollow containers, such as bottles for packaging liquid substances, in particular aerated beverages, natural or mineral waters. The invention concerns a polyester comprising at least 92.5 % in number of recurrent units derived from terephthalic acid of aliphatic diols having an intrinsic viscosity ranging between 0.45 dl/g and 0.70 dl/g, and an acetaldehyde content less than 3 ppm, preferably less than 1.5 ppm. The invention also concerns a method for obtaining polyester granules with low acetaldehyde content having an intrinsic viscosity in the range mentioned above. Said polyesters are used in particular for making hollow containers such as bottles and more particularly bottles designed to contain foodstuffs sensitive to acetaldehyde.

(57) Abrégé : La présente invention concerne les résines polyesters, plus particulièrement Les résines polyéthylènetéréphthalates utilisées dans la fabrication des contenants creux, tels que les bouteilles pour l'emballage de matières liquides, notamment les boissons gazeuses, les eaux naturelles ou minérales. L'invention concerne un polyester comprenant au moins 92,5% en nombre d'unités récurrentes dérivées d'acide téréphthalique de diols aliphatiques présentant une viscosité intrinsèque comprise entre 0,45 dl/g et 0,70 dl/g, et une teneur en acétaldéhyde inférieure à 3 ppm, de préférence inférieure à 1,5 ppm. L'invention concerne également un procédé permettant d'obtenir des granules de polyester a faible taux d'acétaldéhyde avec une viscosité intrinsèque comprise dans le domaine indiqué ci-dessus. Ces polyesters sont utilisés notamment pour la fabrication de contenants creux tels que bouteilles et plus particulièrement pour les bouteilles devant contenir des denrées alimentaires sensibles à l'acétaldéhyde.



WO 03/011940 A1

Polyester à faible IV et faible taux
d'acétaldéhyde, préformes et contenants
creux obtenus à partir de ce polymère

La présente invention concerne les résines polyesters, plus particulièrement les
5 résines polyéthylènetéréphthalates utilisées dans la fabrication des contenants creux, tels
que les bouteilles pour l'emballage de matières liquides, notamment les boissons
gazeuses, eaux naturelles ou minérales.

Depuis quelques dizaines d'années, le polyester, plus particulièrement le
polyéthylènetéréphthalate, plus connu sous l'abréviation PET, trouve une application de
10 plus en plus importante dans le domaine de la fabrication des contenants creux et plus
particulièrement des bouteilles.

Parmi les contraintes imposées au PET pour son utilisation dans ce domaine, la
transparence des contenants obtenus est une des plus importantes. Il a été proposé
depuis de nombreuses années et notamment par le brevet européen 41035, des
15 copolymères comprenant majoritairement des unités récurrentes de téréphthalate
d'éthylène glycol, mais également d'autres unités récurrentes dérivées de la présence de
monomères différents de l'acide téréphthalique et de l'éthylène glycol. Ces monomères
sont appelés retardateurs de cristallisation et sont présents dans le polyester à des
concentrations variables, par exemple comprises entre 3,5 % et 7,5 % de la totalité des
20 monomères diacides.

L'autre contrainte que le polyester doit respecter est la teneur en acétaldéhyde
dans les parois du contenant. En effet, l'acétaldéhyde est un produit résultant de la
dégradation du polyester qui se forme à température élevée au cours de la fabrication du
polyester et du procédé de fabrication des bouteilles, notamment pendant l'étape
25 d'injection des préformes. De nombreux brevets ont décrit différents procédés pour
obtenir soit un polyester à faible teneur en acétaldéhyde soit des procédés pour limiter la
formation de celui-ci lors des procédés de mise en forme.

Une des techniques utilisées industriellement et notamment décrite dans le brevet
européen 41035 consiste à réaliser une polycondensation du polyester en milieu fondu
30 jusqu'à un degré de polymérisation limité pour éviter la formation de grandes quantités
de produits de dégradation généralement générateurs d'acétaldéhyde quand le polyester
est chauffé à des températures par exemple supérieures à 200°C. Le polyester ainsi
obtenu est soumis à une nouvelle polymérisation en phase solide, appelée généralement
post-condensation en phase solide, réalisée à une température plus faible de l'ordre de
35 200 à 220°C généralement sous atmosphère d'azote. Au cours de cette opération, le
polyester est polycondensé à un degré de polycondensation ou une viscosité intrinsèque
suffisamment élevés pour obtenir les propriétés mécaniques désirées et surtout

l'acétaldéhyde formé au cours de la polycondensation en milieu fondu ainsi que les produits de dégradation sont éliminés dans leur grande majorité.

Par ce procédé, il est possible d'obtenir des résines polyesters contenant moins de 2 ppm, voire moins de 1 ppm d'acétaldéhyde.

5 Toutefois, cette étape de polycondensation en phase solide requiert des équipements spéciaux et est consommatrice d'énergie. En outre, l'utilisation de résines polyesters de viscosité intrinsèque élevée, donc de fluidité en milieu fondu faible pénalise les cycles d'injection (durée entre le début de l'injection et l'éjection de la pièce du moule). Toutefois, il est apparu difficile de proposer une résine polyester respectant les
10 critères sur l'acétaldéhyde, sans mettre en œuvre une étape de polycondensation en phase solide et donc, d'utiliser un polyester de faible degré de polymérisation avec une teneur en acétaldéhyde faible et également une vitesse de formation d'acétaldéhyde pendant l'étape d'injection aussi faible que possible pour permettre l'obtention de préformes et de bouteilles respectant les spécifications en matière de teneur en
15 acétaldéhyde.

Un des principaux buts de la présente invention est de remédier à ces inconvénients en proposant une résine polyester de faible degré de polycondensation et faible teneur en acétaldéhyde permettant d'obtenir des bouteilles convenables notamment pour l'emballage des denrées liquides alimentaires telles que des boissons gazeuses, des eaux naturelles ou minérales gazeuses ou non.
20

A cet effet, l'invention propose un polyester comprenant au moins 92,5 % en nombre d'unités récurrentes dérivées d'acide téréphtalique de diols aliphatiques caractérisé en ce qu'il présente une viscosité intrinsèque comprise entre 0,45 dl/g et 0,70 dl/g, et une teneur en acétaldéhyde inférieure à 3 ppm, de préférence inférieure à 1,5
25 ppm.

Ce polymère est avantageusement cristallisé pour éviter que le polyester soit pégueux ou collant à une température inférieure à 200°C environ. Ainsi, le polyester peut être traité pour obtenir un taux de cristallisation avantageusement supérieur à 15 %.

Avantageusement, la viscosité intrinsèque du polymère est comprise entre 0,45
30 dl/g et 0,65 dl/g.

Par viscosité intrinsèque (VI), on entend la viscosité d'une solution de polymère à concentration nulle. Cette valeur est calculée selon la formule (I) ci-dessous à partir de la détermination d'un indice de viscosité (IV) en dl/g mesuré sur une solution de polymère à 0,5 g de polymère/100 ml d'un solvant constitué d'orthodichlorobenzène et de phénol (50/50 en poids) à 25°C, selon la norme ISO 1628/5 du 15 juin 1986. Pour les polyesters de l'invention, la viscosité intrinsèque (VI) en dl/g est calculée par la formule I suivante :

$$VI = -10^{-1}IV^2 + 0,94IV + 0,0122 \quad (I)$$

Avantageusement, le polyester est obtenu à partir d'acide téréphtalique, ses esters ou un mélange de ceux-ci et de diols aliphatiques comme l'éthylène glycol, le 1,3-propanediol ou le 1,4-butanediol.

Les monomères préférés sont l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol conduisant au polyéthylènetéréphtalate plus connu sous l'abréviation PET comme indiqué ci-dessus.

Dans le présent document le terme PET couvre aussi bien un homopolymère obtenu uniquement à partir de monomères acides téréphtaliques ou ses esters comme le diméthyltéréphtalate et éthylène glycol que des copolymères comprenant au moins 92,5 % en nombre d'unités récurrentes d'éthylènetéréphtalate.

Selon une caractéristique préférentielle de l'invention, le polyester comprend au moins un retardateur de cristallisation permettant, notamment au cours du refroidissement de l'article moulé ou injecté tel qu'une préforme, de ralentir ou retarder la cristallisation du polyester pour ainsi obtenir une cristallisation en cristaux de taille très petite en évitant la cristallisation sphérolitique et de pouvoir fabriquer un article transparent, dont les parois ne présentent pas de voile ou "haze", avec des propriétés mécaniques acceptables.

Ces agents retardateurs de cristallisation sont des composés difonctionnels tels que des diacides et/ou diols ajoutés au mélange de monomères avant ou au cours de la polymérisation du polyester.

Comme agent retardateur de cristallisation, on peut citer à titre d'exemples de diacides, l'acide isophtalique, l'acide naphtalènedicarboxylique, l'acide cyclohexane dicarboxylique, l'acide cyclohexane diacétique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique et à titre d'exemples de diols, on peut citer les diols aliphatiques comprenant de 3 à 20 atomes de carbone, les diols cycloaliphatiques de 6 à 20 atomes de carbone, les diols aromatiques comprenant de 6 à 14 atomes de carbone et leurs mélanges comme le di-éthylène glycol, le tri-éthylène glycol, les isomères du 1,4-cyclohexane di-méthanol, le 1,3-propane diol, le 1,4-butane diol, le 1,5-pentane diol, le (2,4)-3 méthylpentanediol, le (1,4)-2 méthylpentanediol, le (1,3)-2,2,4-triméthylpentanediol, le (1,3)-2-éthylhexanediol, le (1,3)-2,2-diéthylpropanediol, le 1,3-hexanediol, le 1,4-di(hydroxyéthoxy)benzène, le 2,2-bis(4-hydroxycyclohexyl)propane, le 2,4-dihydroxy-1,1,3,3-tétraméthylcyclobutane, le 2,2-

bis(3-hydroxyéthoxyphényl)propane, le 2,2-bis(4-hydroxypropoxyphényl)propane et leurs mélanges.

Le diéthylène glycol est souvent présent dans les polyesters de manière inhérente car il se forme pendant la synthèse par condensation de deux molécules d'éthylène glycol. Selon la concentration désirée en unités récurrentes comprenant un reste de

5 diéthylène glycol (DEG) dans le polyester final, soit du diéthylène glycol est ajouté aux mélanges de monomères, soit les conditions de synthèse du polyester sont contrôlées pour limiter la formation de diéthylène glycol.

Avantageusement, la concentration molaire en diéthylène glycol dans le polyester

10 par rapport aux nombres de moles de monomères diacides est inférieure à 3,5 %, de préférence inférieure à 2 % molaire.

Concernant les autres retardateurs de cristallisation, la concentration molaire par rapport au nombre de moles de la totalité des diacides dans le mélange de monomères et donc dans le polyester obtenu est avantageusement inférieure à 7,5 %, avec comme

15 condition que la teneur en DEG doit être déduite de cette valeur s'il est présent. En d'autres termes, la concentration molaire totale en retardateur de cristallisation doit être inférieure à 7,5 % comme cela est indiqué dans le brevet européen n° 41035.

Bien entendu, le polyester peut comprendre un mélange d'agents retardateurs de cristallisation de type acide et/ou diol.

Si les procédés d'injection de préformes et de soufflage des contenants creux permettent de contrôler notamment les vitesses de refroidissement pour éviter la cristallisation sphérolitique de la résine ou dans le cas où les bouteilles à produire ne seraient pas translucides telles que les bouteilles de lait par exemple, la concentration

20 totale en retardateur de cristallisation peut être très faible, par exemple de l'ordre de 1 %, voire nulle à l'exception du DEG formé au cours de la synthèse du polyester.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le polyester de l'invention comprend avantageusement moins de 4 % d'acide isophtalique et moins de 3,5 % de diéthylène glycol, teneur exprimée en % de moles de retardateur de cristallisation par rapport au nombre de moles de la totalité des monomères diacides.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'un polyester conforme à l'invention. Ce procédé comprend une première étape consistant à fabriquer un polyester par un procédé de polymérisation en milieu fondu pour obtenir une résine

30 présentant une viscosité intrinsèque comprise avantageusement entre 0,45 et 0,8 dl/g et préférentiellement entre 0,45 et 0,75 dl/g.

Dans une seconde étape, le polyester est mis sous forme de granulés, par tout procédé adapté et connu dans le domaine technique de fabrication des polymères. Ces granulés sont soumis à une étape de cristallisation permettant d'éviter que les granulés s'agglomèrent entre eux quand ils sont portés à une température inférieure à 200°C, par

35

exemple entre 130°C et 200°C. En d'autres termes, l'étape de cristallisation doit permettre de former au moins une peau ou une surface extérieure suffisamment cristallisée pour éviter toute pégosité quand les granulés seront portés à une température de l'ordre de 200°C. Cette étape peut être réalisée par un maintien des granulés à une

5 température comprise entre 120°C et 170°C ou par un traitement de ceux-ci par de l'eau chaude, par exemple par de l'eau bouillante, à une température comprise entre 80°C et 100°C ou tout autre moyen adapté pour obtenir le résultat ci-dessus.

Dans une troisième étape, les granulés de polyester sont soumis à un traitement thermique par un maintien à une température comprise entre 130°C et 200°C,

10 avantageusement entre 150°C et 180°C pour abaisser la concentration en acétaldéhyde à une valeur inférieure à 3 ppm et obtenir un polyester présentant une viscosité intrinsèque inférieure à 0,70 dl/g.

Selon une caractéristique de l'invention, le traitement thermique est réalisé en présence d'un gaz, de préférence par un balayage d'un gaz à travers la masse de

15 granulés, ledit gaz présentant un point de rosée supérieur à -60°C, avantageusement compris entre -60°C et 20°C, et dans un mode de réalisation préféré, compris entre -10°C et 20°C.

Le balayage du gaz est réalisé soit au travers d'un lit fixe des granulés, soit au travers d'un lit fluidisé des granulés, le gaz de balayage étant avantageusement le gaz de fluidification des granulés.

20

Avantageusement, quand le polyester à traiter présente une viscosité intrinsèque comprise entre 0,7 et 0,8 dl/g, le gaz de balayage présente un point de rosée compris entre -10°C et 20°C (bornes incluses). Dans ce mode de réalisation, le procédé de traitement de l'invention peut comprendre deux étapes successives consistant en une

25 première étape de traitement par un gaz à fort taux d'humidité, même de la vapeur d'eau pour provoquer une diminution rapide de la viscosité intrinsèque, suivi d'un balayage avec un gaz sec pour éliminer l'acétaldéhyde tout en limitant la variation de la viscosité intrinsèque.

Le gaz convenable pour l'invention est avantageusement de l'air, de l'azote, du gaz carbonique ou tout autre gaz non dégradant pour le polyester.

30

Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, le polyester obtenu par polycondensation en milieu fondu présente une viscosité intrinsèque faible, par exemple comprise entre 0,45 et 0,65 dl/g, le traitement thermique peut être réalisé avec un gaz présentant un point de rosée bas, par exemple compris entre -60°C et 0°C. Au cours de

35 ce traitement, la viscosité intrinsèque (VI) peut augmenter légèrement mais rester avantageusement à une valeur inférieure à 0,70 dl/g de préférence inférieure à 0,65 dl/g.

Avantageusement, ce traitement thermique est réalisé à une température comprise entre 130°C et 200°C pendant une durée de quelques heures à plusieurs dizaines

d'heures. La durée du traitement est déterminée pour obtenir la teneur en acétaldéhyde et la viscosité intrinsèque désirées.

Comme indiqué précédemment, le polyester traité est obtenu par des procédés de polycondensation en phase fondue, généralement en phase fondue sous pression
5 réduite, tels que décrits dans la littérature depuis plus de cinquante ans.

Un tel procédé comprend une première étape d'estérification ou de transestérification en présence ou absence de catalyseur. L'hydrolysate ou l'estérifié obtenu est ensuite polycondensé sous pression réduite en présence de catalyseurs tels que des composés d'antimoine, de titane ou de germanium, par exemple. Dans cette
10 étape, de l'alcool ou de l'eau est éliminé pour permettre un avancement de la réaction de polycondensation.

Selon l'invention, cette polycondensation est arrêtée quand le degré de polycondensation ou la viscosité intrinsèque a atteint la valeur désirée, inférieur à 0,8 dl/g, de préférence inférieur à 0,75 dl/g.

15 Le polyester obtenu est coulé dans des filières permettant d'obtenir des joncs qui sont ensuite transformés en granulés par coupe. Toutefois, pour permettre la formation de ces joncs, le polyester doit avantageusement avoir une viscosité intrinsèque suffisante, par exemple supérieure à 0,45 dl/g.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, pour limiter l'évolution du degré
20 de polycondensation lors du traitement thermique pour abaisser la teneur en acétaldéhyde, le polyester peut comprendre un monomère monofonctionnel, de préférence un monoacide. La teneur molaire en monomère monofonctionnel est comprise entre 0,5% en mole et 3% par rapport au total des monomères diacides. Ainsi, les monoacides convenables pour l'invention sont par exemple l'acide benzoïque, l'acide
25 naphthalénique, les acides aliphatiques présentant un point d'ébullition compatible avec le procédé de synthèse du polyester c'est-à-dire, avantageusement, au moins supérieur à celui de l'éthylène glycol ou leurs esters ou des alcools comme le cyclohexanol ou des alcools aliphatiques également présentant avantageusement un point d'ébullition supérieur à celui de l'éthylène glycol.

30 Les granulés à faible taux d'acétaldéhyde obtenus selon le procédé de l'invention et présentant une teneur en acétaldéhyde et une viscosité intrinsèque conforme à l'invention sont préférentiellement utilisés comme matières premières pour la fabrication de contenants creux, tels que bouteilles.

Il peut être ajouté aux polyesters de l'invention soit à l'étape de polymérisation soit
35 dans le polyester fondu avant injection, différents additifs tels qu'azurants, colorants ou autres additifs stabilisants lumière, chaleur ou des antioxydants, par exemple.

Ces granulés sont avantageusement séchés pour obtenir une teneur en humidité inférieure à 50 ppm, de préférence inférieure à 20 ppm. Cette étape de séchage n'est pas obligatoire si la teneur en humidité du polyester est suffisamment faible.

- Les granulés sont ensuite introduits dans des procédés d'injection-soufflage pour la
- 5 fabrication de contenants creux tels que des bouteilles. Ces procédés décrits dans de nombreuses publications et utilisés industriellement, à grande échelle, comprennent une première étape d'injection pour la fabrication de préformes. Dans une seconde étape, les préformes refroidies ou non sont réchauffées pour être soufflées à la forme des bouteilles désirées, avec éventuellement un bi étirage.
- 10 Les préformes sont obtenues, par exemple, par fusion de la résine dans une presse d'injection à simple ou double vis, permettant également d'obtenir une plastification du polyester et de l'alimenter sous pression dans un distributeur muni de busettes et obturateurs chauffés, par exemple à une température comprise entre 260°C et 285°C.
- 15 La résine est injectée dans au moins un moule de la préforme muni de moyens de refroidissement adaptés pour contrôler la vitesse de refroidissement de celle-ci et éviter ainsi une cristallisation sphérolitique permettant d'obtenir, de préférence si ce résultat est souhaité, une préforme ne présentant pas de voile dans les parois ou des parois opaques.
- 20 Après refroidissement, la préforme est éjectée et refroidie à température ambiante ou introduite directement, sans refroidissement dans une installation de soufflage comme décrite ci-dessous.
- Dans ce procédé de fabrication des préformes, le polyester est fondu à une température de l'ordre de 280°C, par exemple comprise entre 270 et 285°C, puis injecté
- 25 dans des moules. La température d'injection la plus basse possible sera utilisée pour limiter la formation d'acétaldéhyde, notamment pour diminuer la vitesse de formation d'acétaldéhyde.
- Le procédé de fabrication de la préforme utilise de préférence, une pression d'injection de la résine fondue dans le ou les moules comprise entre $2,5 \cdot 10^7$ Pa (250 bars) et $5 \cdot 10^7$ Pa (500 bars) pour une température comprise entre 260°C et 270°C. Ce
- 30 domaine de pression est plus faible que celui utilisé pour les résines polyester présentant une viscosité intrinsèque plus élevée, à savoir supérieure à 0,70 dl/g.
- En outre, il est avantageux que les moules soient refroidis à une température comprise entre 0°C et 10°C. Ce refroidissement est obtenu en utilisant tout fluide de
- 35 refroidissement convenable comme, par exemple, l'eau glycolée.
- Avantageusement, le cycle d'injection et refroidissement est de l'ordre de 10 secondes à 20 secondes.

Le polyester formant la paroi de la préforme obtenue selon ce procédé présente une viscosité intrinsèque comprise entre 0,45 dl/g et 0,70 dl/g, avantageusement entre 0,45 dl/g et 0,65 dl/g.

La teneur en acétaldéhyde dans la préforme est inférieure à 10 ppm, de préférence
5 inférieure à 6 ppm.

Les préformes ainsi obtenues sont généralement utilisées dans des procédés de soufflage pour la fabrication de bouteilles. Ces procédés de soufflage sont également répandus et décrits dans de nombreuses publications.

Ils consistent généralement à introduire la préforme dans une installation de
10 soufflage, avec ou sans sur-étirage comportant des moyens de chauffage.

La préforme est chauffée au moins au-dessus de la Tg (température de transition vitreuse) du polymère puis pré-soufflée par injection d'un gaz sous pression à une première pression pendant une première période.

Une seconde injection d'un gaz à une seconde pression permet d'obtenir la forme
15 finale de la bouteille avant son éjection après refroidissement.

De manière avantageuse, la température de chauffage de la préforme est comprise entre 80°C et 100°C. Ce chauffage est réalisé par tout moyen adapté, par exemple par des infrarouges dirigés vers la surface extérieure de la préforme.

Avantageusement, le présoufflage de la préforme a lieu à une première pression
20 comprise entre $4 \cdot 10^5$ Pa et $10 \cdot 10^5$ Pa (4 bars et 10 bars) pendant une période comprise entre 0,15 et 0,6 seconde.

Le second soufflage est réalisé sous une seconde pression comprise entre $3 \cdot 10^6$ Pa et $4 \cdot 10^6$ Pa (30 et 40 bars) pendant une seconde période comprise entre 0,3 et 2 secondes.

De manière connue, une tige d'étirage peut également être introduite dans la
25 préforme pendant les opérations de pré-soufflage et/ou de soufflage pour étirer partiellement la préforme.

L'utilisation d'un polyester selon l'invention permet d'obtenir des bouteilles ou contenants creux présentant une faible teneur en acétaldéhyde. Ainsi, un objet de
30 l'invention réside dans des bouteilles dont le polyester formant les parois a une viscosité intrinsèque comprise entre 0,45 et 0,70 dl/g et une teneur en acétaldéhyde inférieure à 6 ppm.

En outre, cette matière permet la fabrication de bouteilles de contenance identique, avec des propriétés mécaniques au moins équivalentes à celles obtenues avec un
35 polyester de viscosité intrinsèque plus élevée

L'invention a également pour objet les contenants creux tels que bouteilles, obtenues avec un polyester conforme à l'invention et selon les procédés d'injection-soufflage décrits dans la présente demande. Toutefois, des contenants creux obtenus

par mise en forme d'un polyester conforme à l'invention, cette mise en forme étant réalisée par d'autres procédés que ceux décrits dans la présente demande, font également partie de la présente invention.

- 5 Les bouteilles de l'invention sont utilisées pour l'emballage de tout produit liquide, plus particulièrement pour l'emballage des denrées alimentaires liquides comme les boissons sucrées gazeuses ou non, connues sous l'appellation générale "Soda", les différentes eaux naturelles, de source ou minérales, gazeuses ou non.

D'autres avantages détaillés de l'invention apparaîtront au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

10

Dans les exemples ci-dessous, la détermination de la concentration en acétaldéhyde est réalisée selon le protocole d'analyse suivant :

- 15 - un échantillon de granulés (environ 4 g) est broyé dans un broyeur cryogénique sous azote liquide pour obtenir une poudre passant à travers un tamis de maille 800 µm (exemple : broyage dans un broyeur cryogénique de marque Spex 6700 avec fonctionnement pendant 2 min avec le variateur de fréquence placé en position minimale et 5 min avec le variateur de fréquence placé en position maximale) et présentant
20 avantageusement une coupe granulométrique comprise entre 200 µm et 400 µm (le broyage doit être réalisé dans des conditions non dégradantes pour le polymère).

- 500 mg pesés environ exactement de cette poudre sont disposés dans un tube "head-space" fermé.

- 25 - ce tube "head-space" est disposé dans un analyseur par chromatographie en phase vapeur ("head-space" : Perkin Elmer HS 40 et chromatographe : VARIAN 3500 avec une colonne PORAPLOTQ et un gaz vecteur constitué par de l'hélium à un débit de 5 ml/min) et une température variant de 60°C à 230°C (avec une vitesse de montée de +10°C/min).

30

- le tube « head-space » est maintenu pendant 90 minutes à 145°C.

L'étalonnage du chromatographe est réalisé avec des solutions d'acétaldéhyde dans le diméthylacétamide.

Exemple 1

Un copolyester contenant 2,3 % en mole d'acide isophtalique par rapport à la
5 totalité des monomères diacides, comme agent retardateur de cristallisation avec comme
autres monomères de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol a été réalisé dans une
installation de polycondensation comprenant un réacteur de 7,5 l, en présence de
250 ppm exprimée en antimoine, d'oxyde d'antimoine comme catalyseur.

La polycondensation est arrêtée quand la viscosité intrinsèque du polyester est de
10 0,48 dl/g et contient 3,4% en mole de DEG par rapport au nombre de moles de
monomères diacides.

Le polymère est mis en forme de granulés par extrusion sous forme de joncs qui sont
coupés pour donner des granulés de masse moyenne 13mg par granulé.

La teneur en acétaldéhyde résiduel dans les granulés amorphes déterminée selon
15 la méthode ci-dessus est de 140 ppm.

Les granulés sont soumis à une cristallisation en étuve pendant 30 minutes à
160°C puis disposés dans une colonne. Un flux d'air sec (point de rosée inférieure à -
60°C) est envoyé à travers la colonne selon un débit de 0,39 Nm³/h pendant 8 heures, la
température des granulés étant maintenue à 180°C.

Après une durée de traitement de 8 heures, le polyester a une viscosité intrinsèque
20 de 0,56 dl/g et une teneur en acétaldéhyde de 0,75 ppm. Ce polyester est appelé
Polyester A.

Exemples 2 à 5

Un polyester comprenant 2,3 % molaire d'acide isophtalique a été fabriqué selon un
25 mode opératoire identique à celui de l'exemple 1. Toutefois, la polycondensation a été
arrêtée quand la viscosité intrinsèque est égale à 0,64 dl/g.

Les granulés amorphes présentent une teneur en acétaldéhyde égale à 45 ppm et
3,4 % molaire de DEG.

30 Les granulés ont été soumis à une cristallisation par maintien pendant 30 minutes
dans une étuve à 160°C.

Les granulés ont été soumis à des traitements pour éliminer l'acétaldéhyde avec
des gaz différents et des températures différentes selon le mode opératoire décrit dans
l'exemple 1.

35 Les conditions de traitement et les teneurs en acétaldéhyde et viscosité intrinsèque
sont rassemblées dans le tableau I ci-dessous :

Tableau I

Ex	Gaz	Température	Durée (h)	Teneur en AA (ppm)	VI dl/g	Polymère
2 (1)	Air sec	183°C	10,30	0,8	0,60	B
3	Air (température de rosée : -10°C)	185°C	8	1,3	0,63	C
4	Air (température de rosée : +18°C)	185°C	8	1,5	0,60	D
5	Air (température de rosée : +18°C)	200°C	8	1,6	0,56	E

(1) un pré-traitement avec de la vapeur d'eau à la place de l'air a été effectué en début de procédé pendant 1/2 heure

5

Les polymères B à E obtenus dans ces exemples ont une coloration améliorée. Cette amélioration se traduit par une diminution de l'indice de jaune. La présence d'humidité permet de limiter la dégradation de l'indice de jaune du polyester.

10 **Exemple 6 :**

Un homopolyester a été fabriqué en ajoutant 2,6 % molaire d'acide benzoïque par rapport à l'acide téréphtalique selon le mode opératoire décrit à l'exemple 1.

La polycondensation a été arrêtée quand la viscosité intrinsèque est égale à 0,47 dl/g.

15

Après granulation, le polymère obtenu contient 70 ppm d'acétaldéhyde et 3,5% molaire en DEG.

Après cristallisation et traitement par de l'air sec (température de rosée – 60°C) à 180°C pendant 8 heures selon le mode opératoire de l'exemple 1, les granulés présentent une viscosité intrinsèque de 0,53 dl/g et une teneur en acétaldéhyde de 1,6 ppm.

20

Ce polymère sera appelé le polymère F.

Exemples 7 à 9

25

Certains polyesters obtenus selon les exemples ci-dessus ont été utilisés pour la fabrication de bouteilles selon le procédé décrit ci-dessous :

Les granulés de polyester sont fondus dans une monovis sans fin dont la température de fourreau est de 285°C. Le polyester fondu est alimenté dans un appareil d'injection de préformes commercialisé sous l'appellation "Presse HUSKY 48 empreintes XL 300" avec une température d'injection comprise entre 262°C et 266°C et une pression de 450 bars.

- 5 Le refroidissement des préformes est réalisé par circulation d'eau d'une température de 8,5°C. Le temps de cycle global pour l'injection est de 15,7 s.

- Après refroidissement des préformes, elles sont alimentées dans une installation de soufflage pour la fabrication de bouteilles de contenance 0,5l présentant un col de forme
10 référencée par l'appellation normalisée 28 PCO et un fond de forme pétaloïde à 5 pétales. Cette installation est commercialisée sous l'appellation "SIDEL SBO 1 F2 Lab". Les préformes sont chauffées à une température indiquée dans le tableau ci-dessous. Le présoufflage est réalisé pendant 0,19 s sous une pression de soufflage de 8,5 bars. Le soufflage est conduit pendant 1,78 s sous une pression de soufflage de 38 bars. La
15 vitesse de la canne d'étirage est de 1,2 m/s.

Les caractéristiques des bouteilles obtenues et du procédé de soufflage sont indiquées dans le tableau ci-dessous pour chaque polyester utilisé.

20

Tableau II

Exemple		7	8	9
Polyester		A	B	F
Température de préforme		87°C	96°C	89°C
Pression d'éclatement		13,84 bars	15,68 bars	13,84 bars
Taux d'étirage planaire		11,9	11,9	11,9
Densité (g/cm ³)	Epaule	1,363	1,3625	1,364
	Milieu	1,3615	1,3632	1,363
	Fond	1,3612	1,3643	1,3622
Teneur en acétaldéhyde		2,85 ppm	3,05 ppm	3,00 ppm

La viscosité du polyester formant les parois de la bouteille est de l'ordre de celle des polyesters utilisés.

REVENDICATIONS

- 5 1. Polyester comprenant au moins 92,5 % en nombre d'unités dérivées d'un acide téréphtalique et d'éthylène glycol, caractérisé en ce qu'il présente une viscosité intrinsèque comprise entre 0,45 dl/g et 0,70 dl/g, une teneur en acétaldéhyde inférieure à 3 ppm.
- 10 2. Polyester selon la revendication 1, caractérisé en ce que la viscosité intrinsèque du polymère est comprise entre 0,45 dl/g et 0,65 dl/g.
3. Polyester selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en acétaldéhyde est inférieure à 1,5 ppm.
- 15 4. Polyester selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il contient au plus 7,5 % en mole d'au moins un composé retardateur de cristallisation par rapport au nombre total de mole de diacides.
- 20 5. Polyester selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend de 0,5 % à 3 % par rapport au nombre de moles de diacide d'un composé monofonctionnel.
- 25 6. Polyester selon la revendication 5, caractérisé en ce que le composé monofonctionnel est choisi dans le groupe des acides monocarboxyliques comprenant l'acide benzoïque, l'acide naphthalénique, les acides aliphatiques ou leurs esters ou le groupe des alcools comprenant le cyclohexanol ou des alcools aliphatiques.
- 30 7. Polyester selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que le retardateur de cristallisation est un composé diacide et/ou un composé diol.
- 35 8. Polyester selon la revendication 7, caractérisé en ce que le retardateur de cristallisation diacide est choisi dans le groupe comprenant l'acide isophtalique, l'acide naphthalènedicarboxylique, l'acide cyclohexane dicarboxylique, l'acide cyclohexane diacétique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique.

9. Polyester selon la revendication 7, caractérisé en ce que le retardateur de cristallisation diol est choisi dans le groupe comprenant le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, les isomères du 1,4-cyclohexane di-méthanol, le 1,3-propane diol, le 1,4-butane diol, le 1,5-pentane diol, le (2,4)-3 méthylpentanediol, le (1,4)-2 méthylpentanediol, le
5 (1,3)-2,2,4-triméthylpentanediol, le (1,3)-2-éthylhexanediol, le (1,3)-2,2-diéthylpropanediol, le 1,3-hexanediol, le 1,4-di(hydroxyéthoxy)benzène, le 2,2-bis(4-hydroxycyclohexyl)propane, le 2,4-dihydroxy-1,1,3,3-tétraméthylcyclobutane, le 2,2-bis(3-hydroxyéthoxyphényl)propane, le 2,2-bis(4-hydroxypropoxyphényl)propane et leurs mélanges.
- 10
10. Procédé de fabrication d'un polyester selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser une polymérisation en milieu fondu d'un polyester présentant une viscosité intrinsèque (VI) inférieure à 0,80 dl/g, à former des granulés dudit polyester, à faire cristalliser lesdits granulés, à traiter thermiquement
15 lesdits granulés par un chauffage à une température comprise entre 130°C et 200°C pour abaisser la concentration en acétaldéhyde à une valeur inférieure à 3 ppm et à obtenir une viscosité intrinsèque VI du polyester inférieure à 0,70 dl/g.
- 20
11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le traitement thermique est réalisé par balayage à travers la masse de granulés avec un gaz présentant une température de rosée supérieure à -60°C.
- 25
12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la température de rosée du gaz est comprise entre -10°C et 20°C (bornes incluses).
- 30
13. Procédé selon l'une des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que le gaz est choisi dans le groupe comprenant l'air, l'azote et le gaz carbonique.
- 35
14. Procédé selon l'une des revendications 10 à 13, caractérisé en ce que la cristallisation du polyester est réalisée par chauffage à une température comprise entre 120°C et 170°C.
15. Procédé selon l'une des revendications 10 à 13, caractérisé en ce que la cristallisation du polyester est réalisée par traitement des granulés avec de l'eau à une température comprise entre 80°C et 100°C.

16. Procédé selon l'une des revendications 10 à 15 caractérisé en ce que le polyester obtenu par polycondensation en phase fondue a une viscosité intrinsèque VI comprise entre 0,45 et 0,75 dl/g.
- 5 17. Procédé selon l'une des revendications 11 à 16 caractérisé en ce que le traitement thermique est réalisé en utilisant un lit fixe de granulés de polyester traversé par un gaz de balayage.
- 10 18. Procédé selon l'une des revendications 11 à 16, caractérisé en ce que le traitement thermique est réalisé avec utilisation d'un lit fluidisé de granulés de polyester, le gaz de balayage réalisant la fluidisation des granulés.
- 15 19. Procédé de fabrication de préformes à partir d'un polyester selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il consiste à :
- injecter le polyester fondu dans au moins un moule de la préforme à obtenir,
- refroidir la préforme rapidement pour éviter toute cristallisation sphérolitique.
- 20 20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que le polyester est séché préalablement à l'injection pour abaisser la teneur en eau à une valeur inférieure à 50 ppm.
- 25 21. Procédé selon l'une des revendications 19 ou 20, caractérisé en ce que le polyester fondu est injecté dans au moins une busette et au moins un obturateur chauffés, avant alimentation dans les moules, lesdits busettes et obturateurs étant chauffés à une température comprise entre 260°C et 285°C.
- 30 22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 21, caractérisé en ce que la pression d'injection de la résine fondue dans le ou les moules est comprise entre $2,5 \cdot 10^7$ Pa (250 bars) et $5 \cdot 10^7$ Pa (500 bars) pour une température comprise entre 260°C et 270°C.
23. Procédé selon l'une des revendications 19 à 22, caractérisé en ce que le ou les moules sont refroidis à une température comprise entre 0°C et 10°C.
- 35 24. Préformes obtenues par le procédé selon l'une des revendications 19 à 23, caractérisées en ce que la viscosité intrinsèque du polyester est comprise entre 0,45 dl/g et 0,70 dl/g.

25. Préforme selon la revendication 24, caractérisée en ce que la teneur en acétaldéhyde est inférieure à 6 ppm.

26. Contenants creux, tels que bouteilles, obtenus par soufflage des préformes selon
5 l'une des revendications 24 ou 25.

27. Contenants creux ou bouteilles caractérisés en ce que le polyester formant la paroi du contenant a une viscosité intrinsèque comprise entre 0,45 et 0,65 dl/g et que la teneur en acétaldéhyde dans le polyester est inférieure à 6 ppm.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 02/02463

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G63/183 C08G63/80 C08G63/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 041 035 A (RHONE POULENC SPEC CHIM) 2 December 1981 (1981-12-02) cited in the application	1,3,4, 7-14,16
Y	claims 1-6	5,6
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 030 (C-678), 19 January 1990 (1990-01-19) & JP 01 268719 A (KANEBO LTD;OTHERS: 01), 26 October 1989 (1989-10-26) abstract	5,6
X	WO 99 61505 A (SHELL INT RESEARCH) 2 December 1999 (1999-12-02) page 3, line 17 -page 7, line 24; claims 1-9	1-4,7-27

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 December 2002

Date of mailing of the international search report

16/12/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decocker, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/02463

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 661 326 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 5 July 1995 (1995-07-05) claims 1-17; figure 1 -----	1-4, 7-27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/02463

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0041035	A	02-12-1981	FR	2482971 A1	27-11-1981
			AT	10375 T	15-12-1984
			AU	540702 B2	29-11-1984
			AU	7065681 A	26-11-1981
			BR	8103108 A	09-02-1982
			CA	1164144 A1	20-03-1984
			DE	3167283 D1	03-01-1985
			EP	0041035 A1	02-12-1981
			ES	8300121 A1	01-01-1983
			JP	1021167 B	20-04-1989
			JP	1545189 C	15-02-1990
			JP	57016024 A	27-01-1982
			KR	8400468 B1	09-04-1984
			MX	166409 B	07-01-1993
			PT	73056 A ,B	01-06-1981
			US	4340721 A	20-07-1982
JP 01268719	A	26-10-1989	JP	2619831 B2	11-06-1997
WO 9961505	A	02-12-1999	AU	4371599 A	13-12-1999
			WO	9961505 A2	02-12-1999
			US	6113997 A	05-09-2000
EP 0661326	A	05-07-1995	CA	2139061 A1	29-06-1995
			CN	1105038 A ,B	12-07-1995
			EP	0661326 A2	05-07-1995
			JP	7233252 A	05-09-1995
			KR	162684 B1	15-01-1999
			US	5573820 A	12-11-1996
			JP	7233248 A	05-09-1995

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 02/02463

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08G63/183 C08G63/80 C08G63/20

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 041 035 A (RHONE POULENC SPEC CHIM) 2 décembre 1981 (1981-12-02) cité dans la demande	1,3,4, 7-14,16
Y	revendications 1-6	5,6
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 030 (C-678), 19 janvier 1990 (1990-01-19) & JP 01 268719 A (KANEBO LTD;OTHERS: 01), 26 octobre 1989 (1989-10-26) abrégé	5,6
X	WO 99 61505 A (SHELL INT RESEARCH) 2 décembre 1999 (1999-12-02) page 3, ligne 17 -page 7, ligne 24; revendications 1-9	1-4,7-27
	--- -/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

2 décembre 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16/12/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Decocker, L

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR 02/02463

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>EP 0 661 326 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 5 juillet 1995 (1995-07-05) revendications 1-17; figure 1 -----</p>	1-4, 7-27

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 02/02463

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0041035	A	02-12-1981	FR 2482971 A1	27-11-1981
			AT 10375 T	15-12-1984
			AU 540702 B2	29-11-1984
			AU 7065681 A	26-11-1981
			BR 8103108 A	09-02-1982
			CA 1164144 A1	20-03-1984
			DE 3167283 D1	03-01-1985
			EP 0041035 A1	02-12-1981
			ES 8300121 A1	01-01-1983
			JP 1021167 B	20-04-1989
			JP 1545189 C	15-02-1990
			JP 57016024 A	27-01-1982
			KR 8400468 B1	09-04-1984
			MX 166409 B	07-01-1993
			PT 73056 A ,B	01-06-1981
			US 4340721 A	20-07-1982
JP 01268719	A	26-10-1989	JP 2619831 B2	11-06-1997
WO 9961505	A	02-12-1999	AU 4371599 A	13-12-1999
			WO 9961505 A2	02-12-1999
			US 6113997 A	05-09-2000
EP 0661326	A	05-07-1995	CA 2139061 A1	29-06-1995
			CN 1105038 A ,B	12-07-1995
			EP 0661326 A2	05-07-1995
			JP 7233252 A	05-09-1995
			KR 162684 B1	15-01-1999
			US 5573820 A	12-11-1996
			JP 7233248 A	05-09-1995